

## 明 細 書

### 高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ハフニウム中に含まれるジルコニウム、酸素、硫黄、リン等の不純物の含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、ハフニウムの製造に関する多数の文献があるが、ハフニウムはジルコニウムと原子構造及び化学的な性質が大きく類似しているため、下記に例示するように、ジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニウムが含有されていても、特に問題視されることはなかった。

ハフニウム及びジルコニウムは耐熱性、耐食性に優れており、酸素や窒素などとの親和力が大きいという特性を持っている。そして、これらの酸化物あるいは窒化物は、さらに高温での安定性に優れているため、原子力用セラミックスあるいは鉄鋼や鋳物の製造分野での耐火材として利用されている。さらに、最近では電子又は光材料として利用されるようになってきた。

- [0003] 金属ハフニウム又は金属ジルコニウムの製造法は、いずれも同一の製造方法として提案されている。その例を挙げると、フッ素含有ジルコニウム又はハフニウム化合物を不活性ガス、還元ガス又は真空中、400° C以上の温度で金属アルミニウム又はマグネシウムと反応させる方法(例えば、特許文献1参照)、塩化ジルコニウム、塩化ハフニウム又は塩化チタンを還元してそれぞれの金属を製造するという、シール金属に特徴のある製造方法(例えば、特許文献2参照)、マグネシウムで四塩化ジルコニウム又は四塩化ハフニウムをマグネシウム還元する際の反応容器の構造とその製造手法に特徴のあるハフニウム又はジルコニウムの製造法(例えば、特許文献3参照)、クロロ、プロモ、ヨードのジルコニウム、ハフニウム、タンタル、バナジウム及びニオブ化合物蒸気をつぼに導入して製造する方法(例えば、特許文献4参照)、ジルコニウム

又はハフニウム塩化物又は酸塩化物水溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて精製する方法(例えば、特許文献5参照)、溶媒抽出によるジルコニウムの回収方法(例えば、特許文献6参照)、給電部分に特徴を有するクリスタルバーハフニウムの製造装置(例えば、特許文献7参照)がある。

特許文献1:特開昭60-17027号公報

特許文献2:特開昭61-279641号公報

特許文献3:特開昭62-103328号公報

特許文献4:特表平3-501630号公報

特許文献5:特開平10-204554号公報

特許文献6:特開昭60-255621号公報

特許文献7:特開昭61-242993号公報

[0004] 上記の文献に示すように、ジルコニウム及びハフニウムの精製方法又は抽出方法が多数あるが、これらはいずれもジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニウムが含有されていても、特に問題視されることはなかったのである。

しかし、最近ハフニウムシリサイドを利用した電子部品への成膜が要求されるようになってきた。このような場合に、ジルコニウムと云えども不純物であり、必要とされるハフニウム原料の特性が不安定になるおそれがある。したがって、ジルコニウムを低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜が要求されるようになった。

しかし、上記のようにハフニウムとジルコニウムを分離する発想がなかったので、効率的かつ安定した製造技術がないのが現状である。また、不純物としての酸素、硫黄、リンを効率良く除去することが難しいため、これも同様に高純度化することを怠ってきた理由の一つである。

特に、残留抵抗比の高い材料が要求されており、従来は高純度ハフニウム材料が得られていないことから、残留抵抗比が低く、電子部品材料としての要求に十分に應えることができなかった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、ジルコニウムを低減させたハフニウムスポンジを原料として使用し、さらにハフニウム中に含まれる酸素、硫黄、リンの含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関し、効率的かつ安定した製造技術及びそれによって得られた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行なった結果、本発明者らが先に開発したジルコニウムを低減させたハフニウムスポンジを原料として使用し、さらに電子ビーム溶解と溶融塩による脱酸により、酸素、硫黄、リンを効率良く分離し、必要に応じて、さらに電子ビーム溶解することにより目的とする高純度のハフニウムを製造できるとの知見を得た。

本発明は、この知見に基づき、

- 1) ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、酸素含有量が40wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- 2) ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、硫黄、リンの含有量がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- 3) ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、硫黄、リンの含有量がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする1記載の高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- 4) ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、該ジルコニウムの含有量が0.5wt%以下であることを特徴とする1〜3のいずれかに記載の高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- 5) ハフニウムスポンジ原料を溶媒抽出後溶解し、さらに得られたハフニウムインゴットを溶融塩により脱酸することを特徴とする高純度ハフニウムの製造方法。
- 6) 溶融塩による脱酸後、さらに電子ビーム溶解することを特徴とする5記載の高純度ハフニウムの製造方法。

を提供する。

## 発明の効果

- [0007] 本発明はハフニウム中のジルコニウムを除去したハフニウムスポンジを原料として用い、さらにこのハフニウムスポンジを電子ビーム溶解と熔融塩による脱酸を行うことにより、高純度のハフニウムを安定して製造できるという優れた効果を有する。また、このようにして得られた高純度のハフニウムインゴットから、スパッタリングターゲットを製造し、このターゲットを用いてスパッタリングすることにより、高純度のハフニウムの薄膜を得ることができる効果を有する。そして、高純度ハフニウム材料から残留抵抗比の高い薄膜を得ることが可能となり、電子部品材料としての要求に十分に応えることができる効果を有する。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0008] 本発明は、ジルコニウムを除去したハフニウムスポンジを原料とする。ハフニウムからジルコニウムを除去する方法は、本発明者が先に発明した手法を採用することができるが、ジルコニウムを低減させたハフニウムであれば、他の原料を使用することもできる。

ジルコニウムを低減する方法として先の発明を、ここに紹介する。

原料として、四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ )を使用する。四塩化ハフニウムは、市販の材料を使用することができる。この市販の四塩化ハフニウムはジルコニウムを5wt%程度含有している。なお、原料としてハフニウム(Hf)メタル、酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )を用いても良い。

これらの原料は、ジルコニウムを除き、純度3Nレベルのものであり、ジルコニウム以外の主な不純物として、鉄、クロム、ニッケルが含有されている。

- [0009] まず、この四塩化ハフニウム原料を純水に溶解する。次に、これを多段の有機溶媒抽出を行う。通常1〜10段の溶媒抽出を行う。有機溶媒としてはTBPを使用することができる。

これによってジルコニウムは、5000wtppm以下にすることができ、溶媒抽出を繰返すことにより、さらに1000wtppm以下にすることができる。また、その他の不純物の合計量を1000wtppm以下とすることができる。

次に、中和処理して酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )を得る。この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ )を得、これをさらにハフニウム及びジルコニウムよりも塩化力の強い、例えばマグネシウム金属等を使用して還元しハフニウムスポンジとする。還元性金属としては、マグネシウム以外にカルシウム、ナトリウム等が使用できる。

- [0010] 本発明において、このようにして得られたハフニウムスポンジを、Cuるつぼの中で、一旦電子ビーム溶解する(ハース溶解)。その後、これに順次ハフニウムスポンジを投入する。プール上部よりあふれたハフニウム溶湯がインゴット上部に流れ込む。ここでも溶湯の状態であり、このようにハースとインゴット化時に、2度の溶解を一連の電子ビーム操作で行うことにより、純度を上げることができる。

この後、さらに得られたインゴットを溶融塩により脱酸を行う。この脱酸工程では、後述するように、炭素、硫黄、リン、その他の不純物も除去することができる。具体的には酸素を40wtppm以下、硫黄、リンをそれぞれ10wtppm以下とすることができる。ジルコニウムは前記工程において、5000wtppm以下、さらには1000wtppmとすることができる。

- [0011] このように炭素、酸素、窒素等のガス成分及びジルコニウムを除き、純度4N(99.99wt%)以上の高純度ハフニウムインゴットを得ることができる。

また、この高純度ハフニウムを使用して高純度ハフニウムターゲットを製造することができ、さらにこの高純度ターゲットを用いてスパッタリングすることにより高純度ハフニウムを基板上に成膜することができる。

また、このようにして得られた高純度ハフニウム材料から、後述する実施例に示すように、残留抵抗比の高い材料を得ることができ、電子部品材料としての要求に十分に応えることができる。

ターゲットの製造は、鍛造・圧延・切削・仕上げ加工(研磨)等の、通常の加工により製造することができる。特に、その製造工程に制限はなく、任意に選択することができる。

## 実施例

- [0012] 次に、実施例について説明する。なお、この実施例は理解を容易にするためのもの

であり、本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内における、他の実施例及び変形は、本発明に含まれるものである。

[0013] (実施例1)

表1に示す、ジルコニウムを5000wtppm程度含有する純度3Nの、市販の四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ ) 100Kgを用い、これを1Lの純水に溶解させ、硝酸溶液とした。

この $\text{HfCl}_4$ 中の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがあり、それぞれ500wtppm、40wtppm、1000wtppm含有されていた。

次に、この硝酸溶液をTBPの有機溶媒を使用して、4段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )を得た。

さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ )を得、マグネシウム還元によりハフニウムスポンジとし原料とした。このハフニウムスポンジ中には、ジルコニウム300wtppm、その他の不純物の合計量が300wtppmと低減した。

[0014] 次に、このようにして得られたハフニウムスポンジを原料とし、さらに電子ビームによるハース溶解とインゴット溶解の2段溶解を行い、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、表1に示すように、ジルコニウムは300wtppmと変わらないが、鉄、クロム、ニッケル等のその他の不純物が、70wtppmに減少し、さらにO: 250wtppm、C: 50wtppm、N: < 10wtppm、S: < 10wtppm、P: < 10wtppmとなった。

次に、このようにして得たハフニウムをCaと $\text{CaCl}_2$ の熔融塩を使用して、1200° C、5時間の脱酸を行った。O: < 10wtppmに、C: < 10wtppmに低減し、その他の不純物も30wtppmに低減した。

以上により、ジルコニウムを除き、純度4N (99. 99wt%)レベルの高純度ハフニウムインゴットを得ることができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持することができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

[0015] [表1]

w t p p m

|       | O     | C     | N     | S     | P     | Z r     | その他   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| 原 料   | —     | —     | —     | 2 0   | 2 0   | 5 0 0 0 | 8 0 0 |
| インゴット | 2 5 0 | 5 0   | < 1 0 | < 1 0 | < 1 0 | 3 0 0   | 7 0   |
| 脱 酸   | < 1 0 | < 1 0 | < 1 0 | < 1 0 | < 1 0 | 3 0 0   | 3 0   |

## [0016] (実施例2)

表2に示す、ハフニウムメタル原料(ジルコニウム含有量2wt%)100Kgを用い、弗硝酸で溶解した。前記原料中のその他の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがあり、それぞれ15000wtppm、8000wtppm、5000wtppmレベル含有されていた。

次に、このハフニウム原料をTBPの有機溶媒を使用し、10段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )を得た。

さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ )を得、カルシウム還元によりハフニウムスポンジとした。このハフニウムスポンジ中には、ジルコニウム1500wtppm、その他の不純物合計量1000wtppmまで低減した。

[0017] 次に、このようにして得られたハフニウムスポンジを原料とし、さらに電子ビームによるハース溶解とインゴット溶解の2段溶解を行い、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、表2に示すように、O:400wtppm、C:30wtppm、N:<10wtppm、S:10wtppm、P:10wtppmとなった。

次に、このようにして得たハフニウムをMgと $\text{MgCl}_2$ の溶融塩を使用して、1200° C、10時間の脱酸を行った。O:20wtppmに、C:10wtppmに低減し、その他の不純物も50wtppmに低減した。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、実施例1と同様に均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

[0018] [表2]





[0022] 上記実施例1-3について、残留抵抗比を測定した結果を表4に示す。この結果、表4に示すように、実施例1、2、3のインゴット段階の残留抵抗比は、それぞれ38、22、45であったが、脱酸後はそれぞれ200、120、190といずれも高くなった。このように、超高純度化されたハフニウムから、高残留抵抗比のハフニウムを得ることができることが分かる。

[0023] [表4]

|       | ハフニウム材料 | 残留抵抗比 |
|-------|---------|-------|
| 実施例 1 | インゴット   | 3 8   |
|       | 脱酸後     | 2 0 0 |
| 実施例 2 | インゴット   | 2 2   |
|       | 脱酸後     | 1 2 0 |
| 実施例 3 | インゴット   | 4 5   |
|       | 脱酸後     | 1 9 0 |
| 比較例 1 | インゴット   | 5     |

[0024] (比較例1)

前記表2に示す原料をプラズマアーク溶解してインゴットを製造した。インゴットの不純物量は、O:7,000wtppm、C:1,800wtppm、S:100wtppm、P:50wtppm、Zr:20,000wtppm、その他:1,600wtppmであった。このインゴットの残留抵抗比を同様に、表4に示す。

この表4から明らかなように、不純物含有量が多いために、残留抵抗比は低く、5であった。

#### 産業上の利用可能性

[0025] 本発明はジルコニウムを除去したハフニウムスポンジを原料とし、このハフニウムスポンジを、さらに電子ビーム溶解と熔融塩による脱酸処理を行うことにより、酸素等のガス成分、その他の不純物元素を低減させた、純度の高いハフニウムを安定して製造できるので、耐熱性、耐食性材料として、あるいは電子材料又は光材料として利用

できる。

## 請求の範囲

- [1] ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、酸素含有量が40wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- [2] ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、硫黄、リンの含有量がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- [3] ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、硫黄、リンの含有量がそれぞれ10wtppm以下であることを特徴とする請求項1記載の高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- [4] ジルコニウムとガス成分を除き純度4N以上であって、該ジルコニウムの含有量が0.5wt%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高純度ハフニウム、同高純度ハフニウムからなるターゲット及び薄膜。
- [5] ハフニウムスポンジ原料を溶媒抽出後溶解し、さらに得られたハフニウムインゴットを熔融塩により脱酸することを特徴とする高純度ハフニウムの製造方法。
- [6] 熔融塩による脱酸後、さらに電子ビーム溶解することを特徴とする請求項5記載の高純度ハフニウムの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C22B34/14, 9/22, C22C27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C14/34, C22B34/14, 9/22, C22C27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 2002-105552 A (Nikko Materials Co., Ltd.),<br>10 April, 2002 (10.04.02),<br>Claims<br>& EP 1329526 A1 & US 2003/62261 A1<br>& WO 2002/029125 A1 | 1-6                   |
| Y         | JP 4-358030 A (Toshiba Corp.),<br>11 December, 1992 (11.12.92),<br>Claims<br>(Family: none)  | 1-6                   |
| Y         | JP 7-316681 A (Japan Energy Corp.),<br>05 December, 1995 (05.12.95),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-6                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
14 January, 2005 (14.01.05)

Date of mailing of the international search report  
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015777

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y   | JP 2003-193150 A (Sumitomo Titanium Corp.),<br>09 July, 2003 (09.07.03),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-6                   |
| Y   | JP 4-99829 A (President of The Kyoto<br>University),<br>31 March, 1992 (31.03.92),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-6                   |
| Y   | JP 2000-345252 A (Kabushiki Kaisha Sumitomo<br>Sitix Amagasaki),<br>12 December, 2000 (12.12.00),<br>Claims<br>(Family: none)                              | 1-6                   |
| X<br>Y  | JP 2002-206103 A (Nikko Materials Co., Ltd.),<br>26 July, 2002 (26.07.02),<br>Claims; table 4<br>& US 2003/62261 A1 & WO 2002/029125 A1<br>& EP 1329526 A1 | 1-4<br>5, 6           |
| Y   | JP 2003-306728 A (ATI PROPERTIES INC.),<br>31 October, 2003 (31.10.03),<br>Claims<br>& US 2003/143138 A1 & FR 2835260 A1                                   | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C23C14/34, C22B34/14, 9/22, C22C27/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C23C14/34, C22B34/14, 9/22, C22C27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y               | JP 2002-105552 A(株式会社日鉱マテリアルズ) 2002. 04. 10, 特許請求の範囲&EP 1329526 A1&US 2003/62261 A1 &WO 2002/029125 A1 | 1-6              |
| Y               | JP 4-358030 A(株式会社東芝) 1992. 12. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)  | 1-6              |
| Y               | JP 7-316681 A(株式会社ジャパンエナジー) 1995. 12. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)  | 1-6              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田仁志

4G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) 関連すると認められる文献 |   |                  |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                   | JP 2003-193150 A(住友チタニウム株式会社) 2003. 07. 09, 特許請求の範囲(ファミリーなし)  | 1-6              |
| Y                   | JP 4-99829 A(京都大学長) 1992. 03. 31, 特許請求の範囲(ファミリーなし)  | 1-6              |
| Y                   | JP 2000-345252 A(株式会社住友シチックス尼崎) 2000. 12. 1 2, 特許請求の範囲(ファミリーなし)   | 1-6              |
| X                   | JP 2002-206103 A(株式会社日鉱マテリアルズ) 2002. 07. 26, 特許請求の範囲, 表4&US 2003/62261 A1&WO 2002/029125 A1&EP 1329526 A1 | 1-4              |
| Y                   |   | 5, 6             |
| Y                   | JP 2003-306728 A(エイティーアイ・プロパティーズ・インコーポレーテッド) 2003. 10. 31, 特許請求の範囲&US 2003/143138 A1 &FR 2835260 A1       | 1-6              |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**